開特許公報(A) - (E) (19) 日本国特許庁 (JP)

将国ZUUZ — 338034	(P2002-338634A)	平成14年11月27日(2002.11.27)	
		(43)公開日	

P I j-43-}·(春季)	C08F 234/00 2H025		214/06	214/18	20/912	報 中部中
ET STITE FOR						中華校費
(51) Int.Cl.	C 0 8 F 234/00	210/02	214/06	214/18	216/02	

(22) 出版日 平成13年10月34日(2001.10.24) 大時長阿京総連水原市八邊区総額7418 (72) 無方 (73) 無方 (74) 表示 (73) 表示	(21)出版番号	特[[2001-326660(P2001-326660)	(71) 出題人 390019839	330019839
10.24) (72)発明者 5.2) (74)代理人				三星電子株式会社
(72)発明者 会 賢 友 大學民国亦幾達水原市八達区里 1 毎地 三星アパート922頃10 (74)代理人 100072349 弁理士 八田 幹雄 (外44)	(22) 出版日	平成13年10月24日(2001.10.24)		大韓民国京战道水原市八達区梅羅洞416
大學民國大能選水原市八港区 1 毎地 三星アパート922頃10 (74)代理人 100072349 弁理士 八田 幹粒 (54.44)			(72)発明者	<b>会</b> 冥 女
平成13年6月2日(2001.5.2) 1番塩 三星アパート922頃10 韓国(KR) (74)代頃人 100072349 弁理士 八田 幹粒 (5444	(31) 優先權主費器号	2001-023762		大與民国京機道水原市八達区重通洞969-
40回(KR) (74)代理人 100072349 弁理士 八田 幹粒 (5444	(32) 優先日	平成13年5月2日(2001.5.2)		1毎地 三星アパート922位1004号
44	(33) 優先指主頭国	存回 (KR)	(74) 代理人	100072349
→ <b>股</b> 持百亿钱				
>稅百百分				
是				
→ 新				
日本日には   日本日				
				現株買に嵌く

(54) 【発明の名称】 台フルオロボリマー及びこれを含む化学増幅型レジスト組成物

(67) [要約]

(a) (a-1) パーフルオロー2, 2 【哎姐】 パーフルオロー2,2-ジメチルー1,3-ージメチルー1,ヨージオキソルから誘導される下記式 と、これを含む化学増幅型レジスト組成物を提供する。 ジオキソルから誘導される緑近し単位を含むポリマー で安される韓返し単位と、 [解决手段]

ボルネンから誘導される繰返し単位よりなる群から選ば れる少なくとも一つのコモノマー繰返し単位よりなる感 (8-2) アニーグから歓迎される協適つ単位及び/グ 光性ポリマーと、(b) PAGとを含む組成物。

(11)特許出國公園每号

(b) ビニールから誘導される下配式で安される繰返し 単位とを含むことを特徴とするポリマー。

9

(式中、Rith-H、-C!または-Fであり、Ri及び Raは各々独立に一Hまたは一Fであり、Raは一H、一 QZ(式中、Qは0~5個のエーテル徴素原子を含むパ ーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、Q中のC及 SO1F、-CN、-COFまたは-OCH1であり、こ F. -CF1, -OCF1, -OCF1CF1, -OCF1 びの原子の合計は2~10であり、2は一COOR、-CFiCFi、-CHiC (CFi) 10H、酸により分解 RrはCi~Ciのnーパーフルオロアルキル基)、一O 可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、Ci ~Ciのn~パーフルオロアルキル茲、~ORr(式中、 こで、RはCi~Ciのアルキル)である。)

-0CHs, -CHrC (CF1) 1-0-CH1-0CH1 [韓収項2] R\*は-CH\*C (CF\*) 1-0-CH\* CH1, -CH1C (CF1) 1-0-CH (CH1) -0 Hı) -OCH! CH! であることを特徴とする請求項 1 CH1, ###-CH1C (CF1) 1-0-CH (C

[請求項3] 下記の構造を含むことを特徴とする請求 項1に記載のポリマー。

\$

したアルキルオキシ基であり、k/(k+1)=0.2 (式中、Raは酸により分解可能な基を含むフルオロ化

-OCH1, -CH1C (CF1) 1-O-CH1-OCH1 CH1, -CH1C (CF1) 1-0-CH (CH1) -0 [請求項4] R(は-CH)C (CF1)1-0-CH) CHs、または-CHrC (CFs) r-O-CH (C

梅爾2002-338634 Hi) -OCHiCHiであることを特徴とする翻求項3

3

[開水項5] 下記の構造を含むことを特徴とする開収 項1に記載のポリマー。 に配数のポリマー。

-1,3-ジオキソルから誘導される下配式で扱される

操返し単位と、

[特許請求の範囲]

[(84]

(式中、RsはーH、一Clまたはードであり、Rs及び 0. 1∼0. 6 ℃あり, m/ (k+1+m) =0. 1 • Riは各々独立に一Hまたは一下であり、Riは一H、一 QZ (式中、Qは0~5個のエーテル酸素原子を含むパ こで、RはC1~C1のアルキル)であり、R1及びR1の うち少なくとも一つは敬により分解可能な基を含むフル **一フルオロ化アルキレン猛であり、ここで、O中のC及** m) =0. 1∼0. 7℃89, 1/ (k+1+m) ⊏ **び**の原子の合計は2~10であり、2は-COOR、-SO1F, -CN, -COF####-OCH1480, 1 F. -CFs, -OCFs, -OCFsCFs, -OCFs CF1CF1, -CH1C (CF1) 10H, 政により分解 可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、Ci RrはCi~Ciのnーパーフルオロアルキル基)、一O オロ化したアルキルオキシ茲であり、k/(k+1+ ~Ciのnーパーフルオロアルキル格、一ORr(式中)

H2 C. (CF3) 1-0-CH1-OCH3, -CH1C (C [翳状項7] (a) パープルオロー2, 2ージメサル 【開水項6】 R.及びR.のうち少なくとも一つは一C C (CF1) 1-0-CH (CH1) -0CH1CH1TA Fı) 1-0-СН (СНı) -ОСНı, ж≿td-СНı F3) 1-0-CH1-OCH1CH3, -CH1C (C ることを特徴とする請求項5に配収のポリマー。 0.67æ5.) 8

-1,3-ジオキソルから誘導される下配式で扱される 投近し単位と、 (b) ノルボルネンから誘導される下配式で扱される機 返し単位とを含むことを特徴とするポリマー。

[466]

-2-

8

СН<sub>3</sub>, ±たは-СН<sub>2</sub>С (СF<sub>3</sub>) 2-О-СН (С CH1, -CH1C (CF1) 1-0-CH (CH1) -0 行門舞の光リャー。 Ha) -OCHa CHa であることを特徴とする請求項7 -OCH3, -CH2C (CF3) 2-O-CH2-OCH3 【精水項8】 Reは一CH2C (CF3) 2-0-CH2

頃7に記載のポリャー。 【請求項9】 下記の情遺を含むことを斡散とする請求

したアルキルオキシ基であり、k/(k+n)=0.2 (式中、Raは酸により分解可能な基を含むフルオロ化

[4210]

CH1、または-CH1C (CF1) 1-0-CH (C Ha) -OCHa CHa であることを特徴とする請求項9 2 CH3 . — CH2 C (CF3) 2—0—CH (CH3) —0 1-0CH1, -CH1C (CF1) 1-0-CH1-0CH 【精泉項10】 Reは-CHtC (CF1) t-O-CH

**火瓜 7 に苛気のポリレー。** 【請求項11】 下記の構造を含むことを特徴とする耕

り、ここで、Q中のC及びO原子の合計は2~10であ オロアルキル島)、一〇QZ(式中、Qは0~5個のエ ーテル役隷原子を合むパーフルギロ化アルキレン基であ キル島、-ORr (式中、RrはCr~Csのn-パーフル たアスキスオキツ塔、Ci~Ciのn-パーフスオロアス Fs) 2 OH、 配により分解可能な基を含むフルオロ化し CF1 CF3, -OCF2 CF1 CF3, -CH1 C (C (式中、Rioは一H、一F、一CF1、一OCF1、一O ö

> り、n/ (k+n+o) =0. l~0. 6であり、o/ 悪であり、k/ (k+n+o) =0.1~0.7であ より分解可能な甚を含むフルオロ化したアルキルオキシ ル)であり、Ro及びRioのうち少なくとも一つは敬に たは一〇CHsであり、ここで、RはCi~Ciのアルキ b, Zit-COOR, -SO, F. -CN, -COF\$ (k+n+o) =0.1~0.6である。)

る線返し単位と ルー1,3ージオキソルから誘導される下記式で表され ることを特徴とする請求項11に記載のポリケー。 C (CF1) 1-0-CH (CH1) -0CH1 CH1 T& -CH<sub>2</sub>C (CF<sub>3</sub>)<sub>1</sub>-0-CH<sub>2</sub>-0CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>C Fa) 1-0-CH (CHa) -OCHa、または-CHz (CF1) 1-0-CH1-OCH1 CH1, -CH1C (C 【飢水項13】 (a)パーフルオロー2,2ージメチ 【糠求項12】 R.及びR.のうち少なくとも一つは

20

(b) ビニールから誘導される下記式で表される繰返し

ö 返し年位とを合むことを特徴とするポリケー (c) ノバボバネンから誘導される下記式で表される梁

2CF2, -OCF2CF2CF2, -CH2C (CF2) 2C 各々独立に一H、一F、一CFa、一OCFa、一OCF CHIであり、ここで、RはCI~CIのアルキル)であ て、Q中のC及び〇原子の合計は2~10であり、こは 兼原子を含むパーフルギロ化アパキャン糖にあり、ここ キル菇)、-0QZ(式中、Qは0~5個のエーテル酸 ルオキシ塔、C:〜Conーパーフルオロアルキル塔、 H、欣により分解可能な甚を含むフルオロ化したアルキ Roは各々独立に一日または一Fであり、Ro及びRoは -COOR, -SO1F, -CN, -COF集たは-0 −ORr (式中、RrはCr∼Csのnーパーフルオロブル (式中、Riは一H、一Clまたは一Fであり、Ri及U

【請求項14】 R.及びR.のうち少なくとも一つは-

占

火項13に記憶のポリャー。 ることを特徴とする請求項13に記載のポリケー。 C (CF1) 1-0-CH (CH1) -OCH1 CH1 Th F<sub>3</sub>) <sub>2</sub>-O-CH (CH<sub>3</sub>) -OCH<sub>3</sub>、または-CH<sub>2</sub> CH1C (CF1) 1-0-CH1-OCH1, -CH1C (CF1) 1-0-CH1-0CH1CH1, -CH1C (C 【請求項15】 下記の情遺を含むことを特徴とする訓

+ n) = 0. 1~0. 6である。) り、k/ (k+1+n) =0, 1~0, 7たあり、1/ 解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であ (k+1+n) =0. 1~0. 6 tbb. n/ (k+1 (式中、Ra及びRaのうち少なくとも一つは酸により分

式で表される緑返し単位と、 2ージメチルー1,3ージオキソルから誘導される下記 ることを特徴とする請求項15に記載のポリマー。 C (CF3) 1-0-CH (CH3) -OCH2 CH3 Tb F<sub>3</sub>) <sub>1</sub>-0-CH (CH<sub>3</sub>) -0CH<sub>3</sub>、集たは-CH<sub>2</sub> CH2C (CF3) 1-0-CH2-OCH3, -CH2C (CF<sub>3</sub>) 1-0-CH<sub>1</sub>-OCH<sub>1</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>1</sub>C (C 【請求項17】 (a) (a-1) パープルオロー2, 【請求項16】 Ri及びRiのうち少なくとも一つは一

**るフジスト組成物。** 光佐ポリマーと、(b)PAGとを含むことを物数とす れる少なへとも一つのコモノァー繰返し単位よりなる感 ポルネンから誘導される繰返し単位よりなる群から選ば (a-2)ピニールから誘導される模返し単位及びノル

気のフジメー語反答。 から誘導される繰返し単位よりなり、削記感光性ポリマ 一は下記の構造を含むことを特徴とする請求項17に記 【開求項18】 前記コモノマー模返し単位はピニール

(式中、Riは一H、一Clまたは一Fであり、Ri及び 50 【化16】

分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基で あり、k/ (k+1) =0.2∼0.7である。) Roは各々独立に一Hまたは一Fであり、Roは酸により

特別2002-338634

2CH1, -CH1C (CF1) 1-0-CH (CH1) -0 1-0CH1. - CH1C (CF1) 1-0-CH1-0CH Ha) 一〇CHaCHaであることを特徴とする請求項1 CH1、または-CH2C (CF3) 2-0-CH (C 8 17 15 長のフルメト西兵を。 【慰失項19】 RuitーCHzC (CFz) zーOーCH

から誘導される繰返し単位よりなり、前配感光性ポリマ 【請求項20】 前記コモノマー構造し単位はアニール 一は下記の構造を合むことを物散とする前求項17に記 数のフジメ下部成を。

20

ロ化アパキャン据であり、いこで、Q中のC及びO原子 zF、-CN、-COFまたは-OCHiであり、ここ の合計は2~10であり、Zは-COOR、-SO ち少なへとも一つは酸により分解可能な基を含むフルオ 中、Qは0~5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオ =0. 1~0. 7であり、1 / (k+1+m) =0. 1 ロ化したアルキルオキシ基であり、k/(k+l+m) で、RはCi~Ciのアルキル)であり、Ri及びRiのう や合むフバオロ化したアバキバオキシ塔、Ci~Ciのn Fa、一CHrC(CFa)aOH、酸により分解可能な描 は一Fであり、Ra及びRaは各々独立に一H、一F、一 Fであり、Ra、Ra、Ra及びRaは各々独立に一Hまた ~0. 6でわり、m/ (k+l+m) □0. l~0. 6 CF3, -OCF3, -OCF1CF1, -OCF1CF1C ~Czのnーパーフルオロアグキル場)、-OQZ(式 - パーフルオロアルキル基、一ORr(式中、RrはCi (式中、Ri及びRiは各々独立に一H、一Clまたは一

CH<sub>2</sub>C (CF<sub>3</sub>) <sub>1</sub>-0-CH<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>C ることを特徴とする間求項20に記載のアジスト組成 C (CF1) 1-0-CH (CH1) -OCH1 CH1 Ch F<sub>3</sub>) 1-0-CH (CH<sub>3</sub>) -OCH<sub>3</sub>、 または-CH<sub>2</sub> (CF<sub>3</sub>) <sub>2</sub>-0-CH<sub>2</sub>-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>C (C 【請求項21】 R·及びR·のうち少なくとも一つはー

リマーは下記の構造を含むことを物徴とする請求項17 **ネンから誘導される繰返し単位よりなり、前記感光性が** 7. 钙色のフジメー哲成物。 【請求項22】 前記コモノマー機返し単位はノルボル

1

したアルキルオキシ茲であり、 k / (k+n) =0.2 [#宋項23] Rath-CHrC (CFs) 1-0-CH

~0. 7765.)

(式中、Raは敵により分解可能な基を含むフルオロ化

9 1-0CH3, -CH1C (CF3) 1-0-CH1-0CH CH1, -CH1C (CF1) 1-0-CH (CH1) -0 【請求項24】 前記コモノマー協返し単位はノルポル ネンから誘導される繰返し単位よりなり、前配磁光性ポ リマーは下記の構造を含むことを特徴とする翻求項17 Hs) -OCH: CH: であることを特徴とする請求項2 CHs、または-CH1C (CF1) 1-0-CH (C' 2に記載のレジスト組成物。

に配板のレジスト組成物

2

F1, -OCF1, -OCF1CF1, -OCF1CF1CF 1、-CH<sub>2</sub>C (CF<sub>3</sub>) 1OH、敵により分解可能な基を 0. 1~0. 6759, o/ (k+n+o) =0. 1~ 含むフルオロ化したアルキルオキシ基、Ci~Ciのn-中、QIt0~5個のエーテル殻素原子を含むパーフルオ ロ化アルキレン基であり、ここで、Q中のC及びO原子 うち少なくとも一つは鮫により分解可能な基を含むフル で、RはCi~CiのTルキル)であり、Ro及びRioの パーフルオロアルキル甚、-ORr (式中、RrはCi~ オロ化したアルキルオキシ茲であり、k/(k+n+ o) =0. 1~0. 7 cby, n/(k+n+o) = aF、-CN、-COF生たは-OCHaであり、ここ (式中、Rs及びRioは各々独立に一H、一F、一C C1のn-パーフルオロアルキル基)、-0Q2 (式 の合計は2~10であり、Zは-COOR、-SO

-CH1C (CF1) 1-0-CH1-OCH1, -CH1C (CF<sub>3</sub>) 1-0-CH<sub>1</sub>-0CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>C (C [開求項25] Ro及びRioのうち少なくとも一つは Fa) 1-0-CH (CHs) -0CHs, #Att-CHs C (CF1) 1-0-CH (CH1) -0CH1CH175 ることを特徴とする請求項24に配数のレジスト組成 0. 6TBS.)

単位よりなり、前配感光性ポリマーは下配の構造を含む れる緑返し単位及びノルボルネンから誘導される松返し

30

各々独立に-H, -F, -CF3, -OCF3, -OCF ICFs, -OCFICFICFs, -CHIC (CFs) 10 (式中、Riは一H、一CIまたはーFであり、Ri及び キル基)、-042(式中、9は0~5個のエーテル酸 り、Re及びReのうち少なくとも一つは酸により分解可 Roは各々独立に一出または一下であり、Ro及びRoは H、酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキ -ORf (式中、RfはCi∼Ciのnーパーフルオロアル 群原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここ で、Q中のC及びO原子の合計は2~10であり、2は k/(k+1+n)=0.1~0.7cby,1/(k -COOR, -SO1F, -CN, -COFまたは-0 CHITCH, LIT, RITCI-CIOTNAN) TH 館な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、 +1+n) = 0. 1~0. 6759, n/(k+1+ ルオキシ茲、Ci~Ciのn-パーフルオロアルキル基 n) =0, 1~0, 6である。)

(CF1) 1-0-CH1-0CH1CH1, -CH1C (C [請求項27] R.及びR.のうち少なくとも一つは-C (CF1) 1-0-CH (CH1) -OCH1 CH1 75 F<sub>3</sub>) 1-0-CH (CH<sub>3</sub>) -0CH<sub>3</sub>, ±td-CH<sub>2</sub> CHIC (CF1) 1-0-CH1-OCH1, -CH1C ることを特徴とする請求項26に記載のレジスト組成 [請求項28] 前記戲光性ポリマーの重量平均分子量 は3,000~50,000であることを特徴とする請 **収項17に記載のレジスト組成物。**  【請求項29】 前記PAGは前記感光性ポリマーの質 **監を基準に0.5~20質量%の量として含まれること** を修復とする請求項17に記載のレジスト組成物。

その混合物よりなることを特徴とする翻求項17に配穀 【精求項30】 前配PAGはトリアリールスルホニウ **ム塩、ジアリールヨードニウム塩、スルホネートまたは** のフジスト超点物。 【精求項31】 前記PAGはトリフェニルスルホニウ ムトリンレート、トリフェニルスルホニウムアンチモネ **ート、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニ** ルヨードニウムアンチモネート、メトキシジフェニルヨ ードニウムトリフレート、ジー・ローブチルジフェニルヨ ードニウムトリンレート、2、6ージニトロスンジタス ルホネート、ピロガロールトリス (アルキルスルホネー ト)、Nーヒドロキシスクシンイミドトリフレート、ノ

ムパーフルオロオクタンスルホネート、ジー1ープチル アボルギソージカルボックスイミドートリフレート、ト **ノフェニルスルホニウムノナフレート、ジフェニルヨー** ドニウムノナフレート、メトキシジフェニルヨードニウ ムノナフレート、ジーェーブチルジフェニルヨードニウ ムノナフレート、Nーヒドロキシスクシンイミドノナフ ワート、ノルボルキソージカルボックスイミドーノナン レート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロオクタ ノスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ オクタンスルホネート、メトキシジフェニルコードニウ ジフェニルヨードニウムトリフレート、N-ヒドロキシ スクシンイミドパーフルオロオクタンスルホネート、ノ ルボルネンージカルボックスイミ ドバーフルオロオクタ ンスルホネート、またはこれらの混合物よりなることを 特徴とする請求項17に記憶のレジスト組成物。

【開水項32】 有機塩基をさらに含むことを特徴とす 【請求項33】 前配有機塩基は前配PAGのモル数を 5請求項17に記載のレジスト組成物。

**基準に10~50mo1%の煮として含まれることを特** 【翻求項34】 前配有機塩基は3次アミンよりなる化 合物を単独でまたは2種以上混合してなることを特徴と 散とする請求項32に記載のレジスト組成物。 する請求項32に記載のレジスト組成物。 【鯖求項35】 前配有機塩基はトリエチルアミン、ト リイソブチルアミン、トリオクチルアミン、トリインデ シルアミン、トリエタノールアミン、N、Nージメチル ロリジノン、N-ヘキシルピロリジノン、N-アリルカ プロラクタム、Nーエチルカプロラクタム、Nーブチル カプロラクタム、Nープロピルカプロラクタム、Nープ ソ、N-ツクロムンチテパロッツノン、N-スンチテパ Nーセクブチルパレロラクタム、またはその混合物であ チルバレロラクタム、N-イソブチルバレロラクタム、 -1-ナフチルアミン、N-シクロヘキシルピロリド ることを特徴とする精水項32に配載のレジスト組成

[発明の詳細な説明]

[000]

組成物に係り、特に、含フルオロボリマー及びこれを含 [発明の属する技術分野] 本発明はフォトレジストなど の電子工業材料として使用できるポリマー及びレジスト ひ化学増幅型レジスト組成物に関する。 [0002]

ン形成が要求される。さらに、半導体祭子の容量が4半 0. 1 m以下であるパターンサイズが要求され、これ により、既存のKrFエキシャレーザ (248nm) ま 技術では限界がある。この理由から、新しいエネルギー たはArFエキシマレーザ(193nm)を用いる**戯光** 半導体禁子の集積度が高くなるにつれて、協細なパター [従来の技術] 半導体製造工程が複雑になり、しかも、 ガアット被以上である株子においてデザインケーケが

ම

**特間2002-338634** 

既光碟であるF1エキシァレーザ (157nm) を用い [0003] Fiエキシマレーザを用いるリングラフィ たリソグラフィ技術が登場した。

マーの透過度及びドライエッチングに対する耐性がその 工程に使用するためにこれまで開発された従来のレジス ト組成的は、既存のKrF用またはArF用レジスト組 成物に比べて多くの問題点を抱えている。 中でも、ポリ 代数的な問題点として挙げられる。

して用いてきた。しかし、このように違いレジスト膜を [0004] すなわち、これまでは、真空紫外線 (VU V:vacuum ultra violet; 157 nm) 光顔を用いるリングラフィ工程において既存のK r F用またはArF用レジスト組成物を用いてきた。ま た、これらのK r F 用またはA r F 用レジスト超成物は **透過度が低いため、レジスト膜を約1,000Aに薄く** 形成する場合、レジスト材料の強布時に多くの欠陥が生 じるだけではなく、ドライエッチング工程に対する十分 な耐性が確保できない。

【0005】VUV光顔を用いるリングラフィ工程に使 用するための仙のレジスト組収物として、化学式1また は化学式2のフルオロ (F) 置換された共団合体を含む レジスト組成物が協策されている。 2

[0000] (K19)

[0007]

3

るために無木マレイン数を導入したが、これにより透過 度が聴い。そして、化学式2の共団合体は化学式1の共 部膜質に対する接着性が悪い。さらに、化学式2の共血 合体を得るためにはテトラフルオロエチレンを使用しな ければならない。しかし、テトラフルオロエチレンは気 旧として存在するため血合し雌く、しかも、爆発性があ [0008] 化学式1の共団合体は下部腹質に対する接 着性を向上させ、しかも、ラジカル瓜合をより容易にす 国合体に比べて強過度は良いが、森木性が強いため、下 \$

ト組成物の原料として与えられたときに高い適過度、ド 【発明が解決しようとする限型】本発明の目的は、15 7 n m 光顔を用いるリングラフィエ程において、レジス ライエッチングに対する強い耐性、及び下部機質に対す [6000]

20

る優れた接着性を与え得る構造を有するポリマーを提供

性を与え得るレジスト組成物を提供することである。 いるリングラフィエ祖において、優れたリングラフィ的 【0010】本預明の他の目的は、157nm光額を用

ハオロー2,2ージメチルー1,3ージオキンルから悶 に、本発明の第1億様によるポリマーは、 (a) パーフ 導される下記式で表される段返し単位と、 【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため

0

される疑惑し単位とを合む。 【0013】(b) アコールから誘導される下記式で数

[0014]

OOR, -SOIF, -CN, -COF#tt-OCH 子を含むパーフルオロ化アルキレン扱であり、ここで、 あり、R1及びR1は各々独立に一Hまたは一Fであり、 によるポリケーは、(a) パーフルオロー2, 2ージメ さらに、前記目的を達成するために、本発明の第2億億 であり、ここで、RはC·~C·のアルキル)である。) Q中のC及びO原子の合計は2~10であり、2は-C 場)、-0Q2(式中、Qは0~5個のエーテル酸素原 Rr (式中、RrはCr~Csのnーパーフルギロアルキル キシ耜、Ci~Coのnーパーフパオロアルキル掲、IO 酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオ 1, -OCF1CF1CF1, -CH1C (CF1) 1OH, Raid-H. -F. -CFa. -OCFa. -OCFaCF れる緑返し単位と、 チバー1,3ージオキソルから誘導される下記式で表さ [0015] (式中、Riは一H、一Clまたは一Fで

[0016]

で表される鉄返し単位とを含むことを特徴とするポリケ 【0017】(b)ノルボルネンから続導される下記式

特別2002-338634

3

【化24】 (0018)

2C(CFa)2OH、敵により分解可能な基を含むフル のアルキル)である。) COF # たは - OCH であり、ここで、RはCi~Ci 10 T 3 7, Z 1 1 - COOR, - SO, F, - CN, -ン基であり、ここで、Q中のC及び〇原子の合計は2~ 5個のエーテル股素原子を含むパーフルギロ化アルギレ パーフルオロアルキル萵)、一〇QZ (式中、Qは0~ CF1, -OCF1CF1, -OCF1CF1CF1, -CH オロアルキル格、-ORr(式中、RrはCr~Csのn-オロ化したアグキグオキシ基、C1~Caのnーパーフル [0019] (式中、R+は一H、一F、一CFa、一C

によるポリマーは、(a) パーフルオロー2, 2ージメ さらに、前記目的を達成するために、本発明の第3億倍 れる税返し単位と、 チルー1,3ージオキソルから誘導される下記式で表さ

20

0020

30 される繰返し単位と、 【0021】(b) ビニールから誘導される下記式で数

[0022] 【化26】

で表される繰返し単位とを含む。 【0023】 (c) ノルボルネンから誘導される下記式

[0024]

(化27]

30 C (CFa) \*OH、酸により分解可能な基を含むフルオ Fa, -OCF2CFa, -OCF2CF2CFa, -CH2 Ra及びRaは各本独立に一H、一F、一CFa、一OC あり、Ra及びRaは各々独立に一Hまたは一Fであり、 【0025】 (式中、Rrは一H、一Clまたは一Fで

OFまたは-OCH:であり、ここで、RはC:~Ciの アバキバ) ためる。) 0789, ZIt-COOR, -SO.F. -CN. -C 基であり、ここで、Q中のC及びO原子の合計は2~1 個のエーテル酸素原子を含むパーフルギロ化アパギワン ーフルオロアルキル艦)、-0QZ (式中、Qは0~5 ロブルキル基、-ORr(式中、RrはCr~Csのn-パ ロ化したアルキルオキシ뵯、Ci~Ciのnーパーフルオ

される繰返し単位と、 メチルー1,3ージオキソルから誘導される下記式で表 組成物は、(n)(n — 1)パーフルオロー2,2-ジ 前記他の目的を達成するために、本苑明によるレジスト

[0026]

oacid generator) とを含む。 位よりなる感光性ポリマーと、 (b) PAG (phot **る群から選ばれる少なくとも一つのコモノマー換返し単** 単位及びノルボルネンから誘導される繰返し単位よりな [0028] 【0027】(m-2)ビニールから誘導される繰返し

2, 2ージメチルー1, 3ージオキンルから誘導される 明の第1億様によるポリケーは、 (a) パーフルオロー 下記式で表される솄返し単位と、 【発明の実施の形態】前記目的を達成するために、本発

道を含み得る。

[0036]

[0029]

される税返し単位とを含む。 【0030】(b)ビニールから防導される下記式で表 [0031]

キシ基、Ci~Ceのnーパーフルオロアルキル基、一O 設により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオ 3, -OCF2CF2CF3, -CH2C (CF3) 2OH, Ralt-H, -F, -CF3, -OCF3, -OCF3CF あり、Ra及びRaは各々独立に一Hまたは一Fであり [0032] (式中、Riは-II、-CIまたは-Fで

ö

特別2002-338634

Н1, または-СН1С (СF1) 1-0-СН (СН1) 別ましくは、Reは-CHrC (CFs) z-O-CHr-OOR, -SOF, -CN, -COF集たは-OCH H<sub>3</sub>, -CH<sub>1</sub>C (CF<sub>3</sub>) <sub>1</sub>-0-CH (CH<sub>3</sub>) -OC OCH1, -CH2C (CF3) 2-0-CH2-OCH2C であり、ここで、RはC·~C·のアルキル)である。) Q中のC及びO原子の合計は2~10であり、Zは-C **小や名むパーレグギロ化アグギャン描れめり、ここれ、** あ)、-0Q2 (式中、Qは0~5個のエーテル設案原 Rr (式中、RrはCr~Csのnーパーフルオロアルキル -OCHICHIである。

の構造を含み得る。 【0033】本発明の第1額袋によるポリマーは、下標 [0034]

(化31)

むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、k/(k+ さらに、本発明の第1億様によるポリマーは、下記の係 1) = 0. 2~0. 7である。) [0035] (式中、R-は酸により分解可能な基を含

ö

ö

0. 1~0. 6である。) Rr (式中、RrはCr~Csのnーパーフルオロアルキル OOR, -SO, F, -CN, -COF # tt-OCH 基)、-0QZ (式中、QIt0~5個のエーテル放業原 a, -OCF2CF2CF3, -CH2C (CF3) 2OH, «及びR»のうち少なくとも一つは般により分解可能な基 Q中のC及びO原子の合計は2~10であり、Zは一C 子を含むパーフバオロ化アバギワン揺れめり、ここれ、 酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオ Raft-H, -F, -CFa, -OCFa, -OCFaCF あり、Ro及びRoは各々独立に一日または一Fであり、 であり、ここで、RはCi~Ciのブルキル)であり、R キシ基、C:〜Caのnーパープルオロアルキル基、IO +m) = 0. 1∼0. 6℃かり、m/ (k+1+m) = を合むフルオロ化したアルギルオギシ揚いあり、ト/ (k+1+m) =0. 1~0. 7℃b9, 1/(k+1 [0037] (式中、Rsは一H、一Clまたは一Fで

-7-

\* [0041] および [0042] [(834)

a) 1-0-CH1-0CH1CH1, -CH1C (CF1) 1 【0039】ここで、原料である「ピニール」には、化 [0038] このポリマーの頂盤平均分子量は、300 -0-СН (СН) -0СН, ±たは-СНС (С Fa) 1-0-CH (CHs) -0CH2CH3785. 0~50,000の範囲であることが好ましい。 3 学式3及び4で殺されるモノマー、

[0040]

(K33)

[0044] さらに、前配目的を達成するために、本発 月の第2態壌によるポリマーは、(a)パーフルオロー 2, 2ージメチルー1, 3ージオキソルから誘導される [0043] などを挙げることができる。

下記式で扱される投返し単位と [0045]

[{{2} 5}]

【0048】 (b) ノケボルネンかの誘導される下記式 で扱される繰返し単位とを含むことを特徴とするポリマ

[0047] [4836] 30

**怜閒2002-338634** 

9

(ーフルオロアルキル基)、-092 (式中、9は0~ [0048] (式中, Reは-H、-F、-CF3, -O CFs. -OCF2CFs, -OCF2CF2CFs, -CH tロ化したアルキルオキシ苺、Ci~Ciのn-パーフル tロアルキル苺、−ORr(式中、RrはCı~Cıのn− 5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレ ン基であり、ここで、Q中のC及びO原子の合計は2~ C (CF1)10H、酸により分解可能な基を含むフル 10789, ZIT-COOR, -SOIF, -CN, -COFまたは-OCH,であり、ここで、RはC,~C, のアルキル)である。)

OCH1, -CH1C (CF1) 1-0-CH1-OCH1C 留ましくは、RoはーCHOC(CFa)a-O-CHo-H3, -CH1C (CF3) 1-0-CH (CH3) -OC Н1, #КИ-СН1С (СF1) 1-0-СН (СН1) -OCHICHITAS.

【0049】本登明の第2直衛によるポリマーは下記の #造を含み得る。 [0000]

さらに、本発明の第2個様によるポリマーは下配の構造 [0051] (式中, Reは酸により分解可能な基を含 ひフルオロ化したアルキルオキシ岳であり、k/(k+  $n) = 0.2 \sim 0.7$   $\theta \delta_{\bullet}$ [0052]

OCF1, -OCF1CF1, -OCF1CF1CF1, -C HiC (CF1) 10H、酸により分解可能な基を含むフ [0053] (式中, Rioは-H, -F, -CF1, -

ルオロ化したアルキルオキシ茲、C1~Ceのn~パーフ ルオロアルキル基、一ORr(式中、RrはCı~Csのn **-パーフルオロアルキル茲)、-002(式中、Qは0** ~5個のエーテル散発原子を含むパーフルオロ化アルキ レン基であり、ここで、Q中のC及びO原子の合計は2 -COFまたは-OCH1であり、ここで、RはC1~C tのアルキルであり、Rt及びRtoのうち少なくとも一つ は敵により分解可値な基を含むフルオロ化したアルキル オキシ私であり、k/ (k+n+o) = 0.1~0.7 留ましくは、Ro及びRioのうち少なくとも一つは一C であり、n/ (k+n+o) =0. 1~0. 6であり、 ~10739, Z#-COOR, -SO1F, -CN. o/ (k+n+o) =0. 1~0. 6℃ある。) 2

[0054] このポリマーの田島平均分子告は、300 F3) 1-0-CH (CH3) -0CH3, #AIG-CH2 C (CF1) 1-0-CH (CH1) -0CH1CH1TB F1) 1-0-CH1-0CH1CH1, -CH1C (C

H2 (CF1) 1-0-CH1-OCH1, -CH2C (C

[0055] にこで、原料である「ノルボルネン」に 20 0~50,000の範囲であることが好ましい。 は、化学式5及び6で殺されるモノマー

3

3

[0057] &U [0058] [{{240}

明の第3億後によるポリケーは、(a)パーフルオロー 2, 2ージメチルー1, 3ージオキンパから誘導される 下記式で表される投返し単位と、 【0060】さらに、前記目的を選成するために、本発 【0059】などを挙げることができる。

[1900]

(化41)

される線返し単位と、 【0062】(b) アニールから誘導される下記式で表

[8900]

(化42) [0063]

で表される段返し単位とを含む。 【0064】(c)ノヶボチネンから誘導される下記式 [0065]

(K43)

ð

ロブルキル基、一ORr (式中、RrはCr~Csのnーパ ロ化したアルキルオキシ嶅、C:~Ciのnーパーフルオ C(CF<sub>3</sub>);OH、酸により分解可能な基を含むフルオ Fa, -OCF2CFa, -OCF2CF2CFa, -CH2 あり、Re及びReは各々独立に一Hまたは一Fであり、 Ri及びRiは各々独立に一H、一F、一CFi、一OC 【0066】(式中、R·は-H、-Clまたは-Fで

> OFまたは-OCHIであり、ここで、RはCi~Ciの 甚であり、ここで、Q中のC及びO原子の合計は2~1 073, Zt-COOR, -SOF, -CN, -C 3) 1-0-CH1-0CH1 CH1, -CH1 C (CF1) 1 個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン 1C (CF1) 1-0-CH1-0CH1, -CH1C (CF 留ましくは、R•及びR•のうち少なくとも一つは-CH アバギバ) ためる。) -O-CH (CHs) -OCHs、または-CHsC (C ーフルオロアルキル勘)、-0QZ(式中、Qは0~5

8

ö (化44) 十ピーのは

n/ (k+1+n) =0.1∼0.6℃ある。) は酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキル オキシÁであり、k/(k+1+n)=0.1~0.7 よるレジスト組成物は、(a)(a — 1)パーフルオロ **ラボラギン」とは土間つれものやこし。** 00の信囲であることが好ましい。 このポリマーの頂景平均分子量は、3000~50,0  $750, 1/(k+1+n) = 0.1 \sim 0.6750$ 【0071】前記仙の目的を遠成するために、本苑明に 【0070】 ここで、原料である「ビニール」及び「ノ 【0069】 (式中、R\*及びR\*のうち少なくとも一つ

の構造を含み得る。 F<sub>3</sub>) 2-0-CH (CH<sub>3</sub>) -OCH2 CH3 TBS. る下記式で表される段返し単位と、 ー2,2-ジメチルー1,3-ジオキンルから誘導され [0067] 本発明の第3機模によるポリマーは、下記

-0QZ(式中、Qは0~5個のエーテル酸素原子を含 中、RrはCr~Czのnーパーフルオロアルキル語)、 C及びO原子の合計は2~10であり、Zは-COO セパーファギロ化アグギフン概のもで、いいた、Q中の Ci~Ciのn-パーフルオロアルキル苺、-ORr (式 CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>C (CF<sub>3</sub>) 2OH、数により H, -F, -CF3, -OCF3, -OCF3CF3, -O 立に一日または一Fであり、Ra及びRaは各々独立に一 Clまたは一下であり、Ra、Ra、Ra及びRaは各々独 分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、

配コモノマー繰返し単位がピニールから誘導される繰返 oacid generator) とを含む。 位よりなる感光性ポリマーと、(b)PAG(phot る群から選ばれる少なくとも一つのコモノマー検送し単 し単位よりなり得る。このとき、前記感光性ポリマーは 単位及びノルボルネンから誘導される繰返し単位よりな 下記の構造を含む。 【0074】本発明によるレジスト組成物において、前 【0073】(a-2)ピニールから誘導される繰返し

Raは敬により分解可能な基を含むフルオロ化したアル キルオキツ橋であり、k/(k+1)=0.2~0.7 あり、R2及びRaは各々独立に一川または一ドであり、 [0076] (式中、Riは一H、一C1または一Fで

ともできる。

[0081]

る場合、前記感光性ポリマーは下記の構造を含むことも 30 **換返し単位はビニールから誘導される繰返し単位よりな** 本発明によるレジスト組成物において、前記コモノマー

(化47] [0077]

【0078】 (式中、Ri及びRiは各々独立に一H. ö 0. 6である。)

特別2002-338634

3

m) = 0. 1~0. 6であり、m/ (k+l+m) = +1+m) =0.1~0.7であり、1/(k+1+ びRaのうち少なくとも一つは設により分解可能な基を R、-SO1F、-CN、-COFまたは-OCHsであ 合むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、k/(k 0. 1~0. 6である。) り、ここで、RはCi~Ciのアルキル)であり、RiX

りなり得る。このとき、前記感光性ポリマーは下記の情 **繰返し単位はノルボルネンから誘導される繰返し単位よ** 遺を含む。 本掲明によるアジスト組成物において、何間コモノケー

【化48】

[0079]

(0075)

むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、k/(k+ りなる場合、前記感光性ポリマーは下記の構造を含むこ 緑返し単位がノルボルネンから誘導される桃返し単位よ 水路町によるフジスト超成物においた、 10501 ホノトー n) =0.2~0.7である。) 【0080】(式中、Roは酸により分解可能な基を含

20

【化49】

一フルギロ化アルギャン抵けあり、ここれ、Q中のC及 のうち少なくとも一つは酸により分解可能な基を含むフ QZ(式中、Qは0~5個のエーテル般素原子を含むパ 0. 1~0. 6であり、o/(k+n+o) = 0. 1~ o) =0. 1~0. 7℃あり、n/ (k+n+o) = ルオロ化したアルキルオキシ基であり、k/(k+n+ こて、RはC1~C1のTルキル)であり、R1及びR10 SOIF、-CN、-COFまたは-OCHiであり、こ **ぴの原子の合計性2~10であり、Zは一COOR、一** RrはCr~Csのnーパーフルオロアルキル樹)、一0 可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ甚、Ci tCFtCFt、-CHtC (CFt) tOH、依により分解 -F, -CF3, -OCF3, -OCF2CF3, -OCF ~Coのnーパーフルオロアルキル基、一ORr(式中、 [0082] (式中、R·及URioは各々独立に一H、

がピニールから誘導される繰返し単位及びノルボルネン 本発明によるアジスト組成物において、前記コモノマー

ö

[化46]

[0072]

60

~

から誘導される繰返し単位よりなり得る。このとき、前 記略光性ポリマーは下記の構造を含む。 [0083]

ロアルキル茲、-ORr (式中、RrはCı~Csのn-パ 監であり、ここで、Q中のC及びO原子の合計は2~1 アルキル)であり、Ri及びRoのうち少なくとも一つは キシ茲であり、k/(k+1+n)=0、1~0、7で **−フルオロアルキル基)、−0QZ(式中、Qは0~5** by, 1/ (k+1+n) =0. 1~0. 6℃by, n C(CF1)20H、酸により分解可能な基を含むフルオ 国のエーテル酸紫原子を含むパーフルオロ化アルキレン OFまたは一〇CHiであり、ここで、RはCi~Ciの 敵により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオ R4及びReは各々独立に-H、-F、-CF3、-OC o 化したアルキルオキシ苺、Ci~Ceのn~パーフルオ 【0084】 (式中, Riは-H, -C!または-Fで あり、Ra及びRaは各々独立に一Hまたは一Fであり、 Fa, -OCF2CF3, -OCF2CF3CF3, -CH2 0789, 2H-COOR, -SOFF, -CN, -C / (k+1+n) =0, 1~0, 6である。)

マーの缸量平均分子量は3,000~50,000であ 本発明によるレジスト組成物において、前配磁光性ポリ

【0085】前記PAGは前記感光性ポリマーの質量を 岳埠に0、5~20質量%の量として含まれる。

[0086] 望ましくは、前記PAGはトリアリールス **ルホニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、スルホネー** トまたはその混合物よりなる。

ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジー・ロープチル 【0087】 物に図ましくは、前記PAGはトリフェニ ト、ジフェニルヨードニウムアンチモネート、メトキシ ジフェニルヨードニウムトリフレート、2, 6ージニト フレート、トリフェニルスルホニウムノナフレート、ジ ルヨードニウムノナフレート、ジー・ロブチルジフェニ ルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウ ルスルホネート)、Nーヒドロキシスクシンイミドトリ ファート、ノルボルキソージカルボックスイミドートリ フェニルヨードニウムノナフレート、メトキシジフェニ ムアンチモネート、ジフェニルヨードニウムトリフレー ロベンジルスルホネート、ピロガロールトリス (アルキ

ルヨードニウムパーフルオロオクタンスルホネート、ジ - t - ブチルジフェニルヨードニウムトリフレート、N **-ヒドロキシスクシンイミドパーフルオロオクタンスル** ルオロオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム パーフルオロオクタンスルホネート、メトキシジフェニ **ホネート、ノルボケネソージカルボックスイミドペーン** ルオロオクタンスルホネート、またはこれらの混合物よ 【0088】本発明によるレジスト組成物は有機塩基を

さらに含み得る。

【0089】前配有機塩基は前配PAGのモル数を基準 【0090】望ましくは、前配有機塩基は3次アミンよ に10~50mo1%の量として含まれる。

【0091】 特に鼠ましくは、前記有機塩基はトリエチ ルアミン、トリイソプチルアミン、トリオクチルアミ ン、トリインデシルアミン、トリエタノールアミン、 りなる化合物を単独でまたは2種以上混合してなる。

N, Nージメチルー1ーナフチルアミン、Nーシクロへ キシケピロリドン、N-シクロペンチケピロリジノン、 Nーパンチケアロリジンン、Nーくキンテアロコジン 20

ン、NITリルカプロラクタム、NIエチルカプロラク タム、Nーブチルカブロラクタム、Nープロどルカブロ ラクタム、Nープチルバレロラクタム、Nーイソプチル バレロラクタム、Nーセクブチルバレロラクタム、また

**【0092】本発明によるポリマーは157nm光顔に** 対して優れた強過度を提供でき、ドライエッチングに対 する耐性に優れ、しかも、下部設質に対して優れた接着 力を提供できる。このように優れた特性を提供できる感 光性ポリマーよりなる本発明によるレジスト組成物は1 57 n m 光顔を用いるリソグラフィエ程において、髙斛 像度の優れたリソグラフィ特性を提供できる。 はその混合物である。

実施例】(実施例1) 0093

(コポリマーの合成)

0094

(K51)

\$

ブ内にパーフルオロー2,2ージメチルー1,3ージオ キソル51g (0. 2mol) と、冷1, 1, 2ートリ 4, 4' ーピス (1ープチルンクロヘキシル) ペロキシ ジカルボネート0.28を入れて溶解させた。前記チュ [0095] 330mLの冷スチールシェーカーチュー **一ブを完全に密閉させ、ドライアイスーアセトンパスを** 700-1, 2, 2-197N#0x9733082,

用いて-50~-80℃の温度まで冷却させた。排気及 び蛮穽フラッシングを各々3回繰り返した後、化学式3 のモノマー43.78 (0.2mol)を前配チューブ 内に入れた。

[9600]

3

[0097] 次に、前記チューブを水平方向に扱りつつ 50~70℃の遺貨で1時間加熱した。その後、さらに 常温まで冷却させ、蒸留により熔煤を完全に除去して白 い固体高分子を得た。得られた固体高分子を130℃に 保たれる英空オーブン内で完全に乾燥させて所望の生成 あを得た(収率:57%)。

[0098] このとき、得られた生成物の重量平均分子 ■ (Mw) は5,300であり、多分散度 (Mw/M

[0099] (寒焰倒2) n) は2. 1であった。

(コポリマーの合成)

[0100]

[化53]

ロロー1,2,2ートリフルオロエタン80gと、化学 式4のモノマー79.9g (0.3mol) を入れて随 合し、ここに4, 4' -ピス (1-ブチルシクロヘキシ 7内にパーフルオロー2, 2ージメチルー1, 3ージオ キンル73g (0. 3mol) と、1, 1, 2ートリク [0101] 240mLの高スチールシェーカーチュー 17) ペロキシジカルボネート5gをさらに入れた。

[0102] (化54)

$$CH_{a} = CH$$

$$CH_{a}$$

$$CH_{a}$$

$$F_{b}C - C - CF_{b}$$

$$CH_{b}$$

$$CH_{b}$$

$$CH_{b}$$

$$CH_{b}$$

$$CH_{b}$$

**容置2002-338634** 

3

[0103] 柳紀チューブを完全に密閉させ、排気及び **選案パージを各々3回投り返した後、40℃の温度下で** 1.2時間反応させて所留の共皿合体を得た(収率:53 %) このとき、得られた生成物の血量平均分子量(M w) は7, 000であり、多分散度 (Mw/Mn) は

[0104] (知臨例3) 2. 2であった。

(コポリマーの合成) [0105]

[化55]

ブ内にパーフルオロー2,2ージメチルー1,3ージ書 ロロー1, 2, 2ートリフルオロエタン80gと、化学 式5のモノマー82.3g (0.3mol)を入れて組 合し、ここに4, 4' ーピス(tーブチルシクロヘキシ キソル73g (0. 3mol) と、1, 1, 2ートリク 【0106】240mLの冷スチールシェーカーチュ ル)ペロキシジカルポネート58をさらに入れた。

[0107]

3

[0108] 前配チューブを完全に密閉させ、排気及び 路繋パージを各々3回繰り返した後、40°Cの恒度下で 1.2時間反応させて所望の共血合体を得た(収率: 5.1 ş

[0109] このとき、得られた生成物の田君平均分子 ■ (Mw) は4,700であり、多分散度 (Mw/M n) は2、3であった。

[0110] (政協図4) (コポリマーの合成)

[0111]

20

-14-

20

ミドーノナフレート、トリフェニルスルホニウムパーフ

ルヨードニウムノナフレート、Nーヒドロキシスクシン イミドノナフレート、ノルボルネソージカルボックスイ

1 2時間反応させて所留の共盛合体を得た(収率: 49 資素パージを各々3回級り返した後、40℃の温度下で 【0114】前記チューブを完全に密閉させ、排気及び ä

【0115】このとき、得られた生成物の風量平均分子 k (Mw) は5、900であり、多分散度 (Mw/M

[0117]

合し、ここに4、4′ービス(1ープチルシクロヘキシ 式6のモノマー82.3g(0.3mol)を入れて領 ロロー1、2、2ートリフルオロエタン80gと、化学 キンル73g (0. 3mol) と、1, 1, 2ートリク **ラ) ベロキツジカスボボート5g なさらに入れた。** プ内にパーフルオロー2,2-ジメチルー1,3-ジオ [0113] 【0112】240mLの冷スチールシェーカーチュー

n) は2. 1であった。 【0116】 (実施例5)

(ターポリャーの合成)

式3のモノマー43.7g (0.21mol)と、ノル 保たれる真空オーグン内で完全に乾燥させて所留の生成 い固体高分子を得た。得られた固体高分子を130℃に 常温まで冷却させ、蒸留により溶媒を完全に除去して白 50~70℃の温度で1時間加熱した。その後、さらに ボルネン誘導体である化学式6のモノマー69.88 気及び蛮素フラッシングを各々 3回繰り返した後、化学 スを用いて-50~-80℃の温度まで冷却させた。排 チューブを完全に密閉させ、ドライアイスーアセトンパ キシジカバボネート 0.2 gを入れて溶解させた。前記 リクロロー1, 2, 2ートリフルオロエタン330g キンル51g (0. 21mol) と、冷1, 1, 2ート **プ内にパーフルオロー2,2-ジメチルー1.3-ジオ** と、4、4' ーアス (1ープチパシクロヘキシグ) ペロ 【0119】次に、前記チューブを水平方向に扱りつら 【0118】330mLの冷スチールシェーカーチュー (0.21mo1)を前記チュープ内に入れた。

6

曹 (Mw) は9,000であり、多分散度 (Mw/M n) は2、4 であった。 【0120】このとき、得られた生成物の重量平均分引

勢を得た (収率:65%)。

20

(ターポリャーの合成) 【0121】(実施例6)

[0122]

[化60]

い四体高分子を得た。得られた固体高分子を130℃に 気及び選素フラッシングを各々3回繰り返した後、化学 スを用いて-50~-80℃の温度まで冷却させた。 存 チューブを完全に密閉させ、ドライアイスーアセトンパ キシジカルポネート0. 2gを入れて溶解させた。前記 リクロロー1, 2, 2ートリフルオロエタン330g キンル51g (0. 21mol) と、冷1、1、2ート 常温まで冷却させ、蒸留により溶媒を完全に除去して白 50~70℃の過度で1時間加熱した。その後、さらに ポルネン誘導体である化学式5のモノマー57.6g 式4のモノマー55、9g (0・21mol) と、ノル と、4、4' ーピス(ヒープチルシクロヘキシル) ペロ ブ内にパーフルオロー2.2-ジメチルー1.3-ジオ 【0123】330mLの冷スチールシェーカーチュー 【0124】次に、前記チューブを水平方向に振りつつ (0.21mol)を前記チューブ内に入れた。

> 物を得た (収率:60%)。 保たれる真空オープン内で完全に乾燥させて所留の生成

> > Ē

特別2002-338634

n) は2. 6であった 異 (Mw) は5, 700であり、多分散度 (Mw/M 【0125】このとき、得られた生成物の質量平均分子

【0126】 (実施例7) (ターポリマーの合成)

【化61】 [0127]

式3のモノマー43.7g (0.21mol) と、化学 気及び窒素フラッシングを各々 3 回繰り返した後、化学 スを用いて一50~一80℃の温度まで冷却させた。 抑 チュープを完全に依認させ、ドライアイスープセトンパ キシジカルポネートロ. 2gを入れて符解させた。前記 と、4、4' ーピス(tープチルシクロヘキシル) ペロ リクロロー1、2、2ートリフルオロエタン330g キンル51g (0. 21mol) と、冷1, 1, 2ート ブ内にパーフルオロー2,2ージメチルー1,3ージオ 【0128】330mLの冷スチールシェーカーチュー CH1CH3

物を得た (収率:68%)。 保たれる真空オープン内で完全に乾燥させて所望の生成 い固体高分子を得た。得られた固体高分子を130°Cに 常温まで冷却させ、蒸留により溶媒を完全に除去して白 50~70℃の温度で1時間加熱した。その後、さらに

n) は2. 1であった。 ■ (Mw) は6,500であり、多分散皮 (Mw/M 【0130】このとき、得られた生成物の重量平均分子

(ターポリャーの合成) 【0131】(実施例8)

ューブ内に入れた。 式4のモノマー55.9g (0.21mol)を前記タ 20

【0129】次に、前記チューブを水平方向に扱りつつ

0132

式5のモノマー57. 6g (0. 21mol) と、化学 式6のモノマー69.8g (0.21mo1) を前記牙 気及び産素フラッシングを各々3回繰り返した後、化学 スを用いて-50~-80℃の温度まで冷却させた。排 ューブ内に入れた。 チューブを完全に密閉させ、ドライアイスープセトンパ キシジカルボネート0.2gを入れて溶解させた。 前記 キソル51g (O. 21mol) と、冷1,1,2-ト **少内にパーフルオロー2,2-ジメチルー1,3-ジオ** と、4,4.-ヒス(1-ブチグシクロヘキシグ)へロ リクロロー1, 2, 2ートリフルオロエタン330g 【0133】330mしのሽスチールシェーカーチュー

い固体高分子を得た。得られた固体高分子を130℃に **老外等行(艮母:49%)。** 保たれる真空オープン内で完全に乾燥させて所望の生成 常恒虫で冷却させ、蒸留により熔媒を完全に除去して白 50~70℃の温度で1時間加熱した。その後、さらに 【0134】次に、仲記チューブを水平方向に振りつつ

ĕ 朝 (Mw) は9,700であり、多分数度 (Mw/M n) は2. 5であった。 【0135】このとき、得られた生成物の重異平均分子

ー1.0gと、PAGであるトリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート(トリフレート)(5 (レジスト組成物の製造) 実施例4で合成したコポリャ [0136] (実施例9)

m THMDS (hexemethy 1 disilaz た。その後、0.2 mのメンプランフィルターを用い ラヒドロフラン)10.0gに入れて完全に溶解させ mg) 及びトリフェニルスルホニウムノナフルオロブタ 0. 5、σ=0.7)を用いて腐光した後、120℃の スト組成物を約0.2μmの厚さにコーティングした。 eno) 処理されたS・ウェーく上に包括等のちれフン たる過ぎ中、フジスト無反動を終た。約4、000 r b 基頃に30mol%)をパーフルオロ(2-プチルテト ンメグポネート (ノナレフード) (10mg)と、作品 ーキングし、Fzエキシャレーザステッパー(NAロ グされたウェースを130℃の資産で90岁間ソファベ 掻売ためるトリインデシテアペン(PAGの結モラ数を 【0137】その後、前記レジスト組成物がコーティン

塩度で90秒間PEB (post exposure

-15-

-16-

tramethyl ammonium hydrox -ンを形成した。その結果、鴟光ドーズ畳を約8~20 ide) 格液を用いて約60秒間現像し、レジストパタ [0138] その後、2、38質型%のTMAH (te m]/cm²としたとき、0.12~0.20μmのラ インアンドスペースパターンが得られることを確認し

[0139] (東越例10)

(レジスト組成物の製造) 実施例4で合成したコポリマ トリフレート (5mg) 及びトリフェニルスルホニウム 0. 2 μ m のメンブランフィルターを用いてろ過し、レ ジスト組成物を得た。約4,000rpmでHMDS処 埋されたSiウェーハ上に前配得られたレジスト組成物 【0140】その後、前記レジスト組成物がコーティン **グされたウェーハを130℃の追収で90秒間ソフトベ** -1. 0 g と、P A G であるトリフェニルスルホニウム /ナフレート (10mg) と、有機塩基であるNーアリ ルカプロラクタム (PAGの超モル数を基準に30mo 1%) をパーフルオロ (2ープチルテトラヒドロフラ ーキングし、Faエキシャレーザステッパー (NA= ン)10.08に入れて完全に溶解させた。その後 を約0.2μmの厚さにコーティングした。

0.5、σ=0.7)を用いて韓光した後、120℃の [0141] その後、2.38質量%のTMAH溶液を としたとき、0.12~0.20μmのラインアンドス た。その結果、臨光ドーズ盤を約8~20m1~cm゚ 用いて約60秒間現像し、レジストパターンを形成し ペースパターンが得られることを確認した。 **遺度で90秒間PEBを施した。** 

し、レジスト超収物を掛た。 約4,000 r p mでHM ウムトリフレート (5mg) 及びトリフェニルスルホニ ンクロペンチルピロリジノン(PAGの総モル数を基準 の後、0.2 μmのメンプランフィルターを用いてろ過 DS処理されたSIウェーハ上に前配得られたレジスト (レジスト組成物の製造) 実施例4で合成したコポリマ — (1. 0g) と、PAGであるトリフェニルスルホニ に30mo1%) をパーフルオロ (2ープチルテトラヒ ドロフラン) 10.08に入れて完全に溶解させた。そ ウムノナフレート(10mg)と、有機塩基であるN-组成物を約0.2 μmの厚さにコーティングした。 [0142] (実施例11)

【0143】その後、前配レジスト組成物がコーティン グされたウェーハを130℃の温度で90秒間ソフトベ 0. 5. o=0. 7)を用いて露光した後、120℃の しキングし、Fi Hキツァレーザステッパー (NA= **国度で90秒関PEBを施した。** 

[0144] その後、2、38貿量%のTMAH溶液を

用いて約60秒回現像し、レジストパターンを形成し

としたとき、0.12~0.20µmのラインアンドス ペースパターンが得られることを確認した。 [0145] (実施例12)

ニウムトリフレート (5mg) 及びトリフェニルスルホ ニウムノナフレート (10mg) と、有機塩基であるN -アリルカプロラクタム(PAGの総モル数を基準に3 0mo1%) をパーフルオロ (2ープチルテトラヒドロ し、レジスト組成物を得た。約4,000 r p mでHM DS処理されたSiウェーハ上に前記得られたレジスト (レジスト組成物の製造) 実施例5で合成したターポリ マー (1.08) と、PAGであるトリフェニルスルホ フラン) 10.08に入れて完全に溶解させた。その 後、0.2μmのメンブランフィルターを用いてろ過 組成物を約0.2μmの厚さにコーティングした。 グされたウェーハを130℃の温度で90秒間ソフトベ 0. 5、σ=0. 7)を用いて臨光した後、120℃の [0147] その後、2.38質量%のTMAH溶液を ーキングし、F3エキシマレーザステッパー (NA= 個度で90秒間PEBを施した。

【0146】その後、前記レジスト超成物がコーティン

としたとき、0.12~0.20 mmのラインアンドス た。その結果、臨光ドーズ雪を約8~20m1/cm゚ 用いて約60秒間現像し、レジストパターンを形成し ペースパターンが得られることを確認した。

マー (1.08) と、PAGであるトリフェニルスルホ し、アジスト超成物を得た。約4,000rpmでHM (レジスト組成物の製造) 実施例6で合成したターポリ **ニウムノナフレート(10mg)と、有機塩基であるN** 0mo1%) をパーフルオロ (2ープチルテトラヒドロ DS処理されたSiウェーハ上に前配得られたレジスト ニウムトリフレート (5mg) 及びトリフェニルスルボ −アリルカプロラクタム(PAGの総モル数を基準に3 フラン) 10.08に入れて完全に容解させた。その 後、0.2μmのメンプランフィルターを用いてろ過 [0148] (東施例13)

グされたウェーハを130℃の過度で90秒間ソフトベ 0. 5、0=0. 7)を用いて露光した後、120℃の 【0149】その後、前記レジスト組成物がコーティン ーキングし、F1エキシマレーザステッパー (NA= 田成物を約0.2μmの厚さにコーティングした。 国度で90秒間PEBを描した。

\$

[0150] その後、2.38質量%のTMAH溶液を としたとき、0.12~0.20 umのラインアンドス (レジスト組成物の製造) 実施例1で合成したターポリ た。その結果、臨光ドーズ量を約8~20m]/cm² 用いて約60秒間現像し、レジストパターンを形成し ペースパターンが得られることを確認した。

ニウムノナフレート(10mg)と、有徴塩茲であるN ーアリルカプロラクタム(PAGの総モル数を基準に3 0mo1%) をパーフルオロ (2ープチルテトラヒドロ し、レジスト組成物を得た。約4,000 r p mでHM DS処理されたSiウェーハ上に前配得られたレジスト フラン) 10.0gに入れて完全に溶解させた。その 後、0、2ヶmのメンブランフィルターを用いてろ過 **组成物を約0.2μmの厚さにコーティングした。** 

グされたウェーハを130℃の迫度で90秒間ソフトペ 0. 5、0=0. 7)を用いて臨光した後、120℃の [0152] その後、前記レジスト組成物がコーティン [0153] その後、2.38質盘%のTMAH溶液を としたとき、0.12~0.20µmのラインアンドス た。その結果、臨光ドーズ型を約8~20m]/cm² 用いて約60秒間現像し、レジストパターンを形成し ーキングし、Frエキシマレーザステッパー (NA= 温度で90秒間PEBを施した。

(レジスト組成物の製造) 実施例8で合成したターポリ マー (1. 0g) と、PAGであるトリフェニルスルホ ニウムトリフレート (5mg) 及びトリフェニルスルホ ニウムノナフレート (10mg) と、有機塩基であるN ーアリルカプロラクタム(PAGの総モル数を基準に3 0mo1%) をパーフルオロ (2ーブチルテトラヒドロ し、レジスト組成物を得た。 約4,000 r p m む H M DS処理されたSIウェーハ上に前配得られたレジスト 【0155】その後、桓記レジスト組成物がコーティン フラン) 10.08に入れて完全に溶解させた。その 後、0.2μmのメンブランフィルターを用いてろ過 国成物を約0.2 mmの厚さにコーティングした。

韓国2002-338634 0. 5、0=0. 7)を用いて腐光した後、120℃の ーキングし、Faエキシャレーザステッパー (NAE **値度で90秒間PEBを施した。** 38

[0156] その後、2、38貿量%のTMAH部債を としたとき、0.12~0.20μmのラインアンドス た。その結果、臨光ドーズ豊を約8~20m]/cm² 用いて約60秒間現像し、レジストパターンを形成し ペースパターンが仰られることを喧略した。

[0157]

【発明の効果】本発明によるポリマーは157 n m光版

9

る。また、バックボーンに環状構造を含んでいるのでド して優れた後輩力を促供できる。さらに、本発明による ポリマーの匈奴に結合可値なヘキサフルオロインプロパ における透過度が極めて優秀なフルオロをそのパックポ 2, 2ージメチルー1, 3ージオキソルから誘導される 操返し単位に含まれているエーテルにより下部関質に対 ノール基を用いて下部設質に対する接着力を関節するこ ライエッチングに対する耐性に優れ、パーフルオロー

[0158] また、本発明によるレジスト組成物は、前 ッチングに対する副性を提供できる構造を有する配光性 配したように、高い瘡過度、低れた接着性及びドライエ ポリマーを含んでいるので、157nm光版を用い各項 ソグラフィ工程において、高解像度の優れたリソグラフ イ特性を提供できる。

とができる。

2

ペースパターンが得られることを確認した。

[0154] (実施例15)

【0159】以上、本発明を留ましい奥筋例を挙げて 即に説明したが、本発明は前配英施例に限定されること なく、本発明の技術的な範囲内であれば、当分野におけ る通常の知識を有した者にとって各種の変形が可能であ

40
56
_
6
**
•••
1
•/
٠.
_
_
`
٠,
_
١,

ゲされたウェーハを130℃の遺度で90秒間ソフトベ

デ-73-1'(参考)			501	601	502R	
<u> </u>	C 0 8 F 216/14	232/08	G 0 3 F 7/004	1/039	H01L 21/30	
臨別記号			501			
(51) Int. Cl. 7	C 0 8 F 216/14	232/08	G 0 3 F 7/004	1/039	H01L 21/027	

マー (1. 0g) と、PAGであるトリフェニルスルホ ニウムトリフレート (5mg) 及びトリフェニルスルホ 18

20

た。その結果、鷗光ドーズ盘を約8~20mJ/cm゚

F ターム(参考) 2HO25 AA09 AA14 AB16 AC94 AC98 AD03 BE00 BE07 BG00 CC20 FA03 FA12 FA17 4J100 AA020 AC030 AC210 AD070 AD07R AE100 AE380 AR110 AR11R AR32P BA020 BA02R BA030 BA03R BA040 BA04R BA050 BA05R BA060 BA06R BA190 BA19R BA200 BA20R BA400 BA40R BA570 BA57R BB010 BB01R BB07P BB070 BB07R BB120 BB12R BB18P BB180 BB18R CA04 CA05 JA38